

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 juin 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/058922 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C07F 7/18**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003185

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2004 (10.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0314579 12 décembre 2003 (12.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PEVERE, Virginie** [FR/FR]; 37, rue Bataille, F-69008 Lyon (FR). **RAMDANI, Kamel** [FR/FR]; 121, rue Challemel Lacour, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **TROLLET, Maurice**; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 85, avenue des Frères Perret, F-69190 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

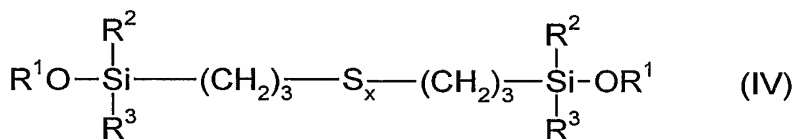
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANO ALCOXYDIALKYLSILANE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ORGANO ALCOXYDIALKYLSILANE



(57) Abstract: The invention relates to producing an organo alcoxylalkylsilane by a method which consists in introducing by pouring an alcohol in a dialkyl-halogenosilane omega-halogenalkyl + an organic solvent (s) phase mixture and in removing a halogen acid formed by

entrainment with the aid of said organic solvent(s) phase and is characterised, in particular (i) by selecting a particular phase of solvent(s), for example based on cyclohexane, (2i) by carrying out an alcohol introduction mode which makes it possible to control the drawing off the halogen acid formed during reaction and by (3i) controlling the halogen acid quantity in a reaction medium. The thus obtained dialkylhalogenosilane omega-halogenalkyl is usable, in particular as an initial product for preparing organosilic sulphur-containing compounds of general formula (IV) by a sulfidising reaction carried out on a alkali metal polysulfur.

(57) Abrégé : La présente invention concerne la préparation d'organo alcoxylalkylsilane par un procédé consistant à introduire par coulée un alcool dans un mélange oméga-halogénoalkyl dialkylhalogénosilane + phase solvant(s) organique(s), et à éliminer l'acide halogéné formé par entraînement à l'aide de ladite phase solvant(s) organique(s), ledit procédé étant caractérisé notamment (i) par le choix d'une phase solvant(s) particulière, par exemple à base de cyclohexane, (2i) par la mise en œuvre d'un mode d'introduction de l'alcool permettant un contrôle du soutirage de l'acide halogéné formé au cours de la réaction, et ainsi (3i) par la maîtrise de la quantité d'acide halogéné dans le milieu réactionnel. L'oméga-halogénoalkyl alcoxylalkylsilane ainsi obtenu est plus particulièrement utilisable comme produit de départ pour la préparation de composés organosiliciques contenant du soufre de Formule générale (I) par réaction de sulfuration sur un polysulfure de métal alcalin.

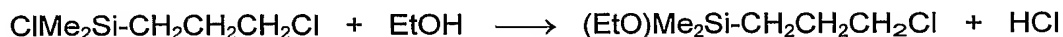


WO 2005/058922 A2

PROCÉDÉ DE PREPARATION D'ORGANO ALCOXYDIALKYL SILANE

La présente invention concerne un procédé de préparation d'organo alcoxydialkylsilane par un procédé amélioré réalisé en présence d'un alcanol sur un oméga-halogénoalkyl dialkylhalogénosilane :

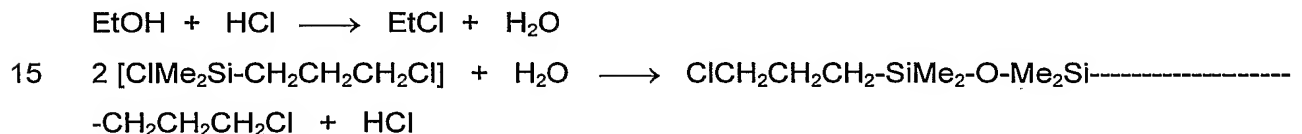
L'invention concerne plus particulièrement la fabrication d'un propyl éthoxydialkylsilane à partir d'un propyl dialkylchlorosilane. Des procédés connus sur cette synthèse utilisent généralement comme réactifs le propyl alkyldichlorosilane et le propyl trichloropropylsilane. Le procédé selon l'invention permet d'utiliser comme réactif le chloropropyl-3 diméthylchlorosilane tout en obtenant le chloropropyl-3 éthoxydiméthylsilane avec de très haut rendements. La réaction chimique est la suivante :



L'éthoxylation du chloropropyl-3 diméthylchlorosilane peut être conduite de façon quantitative et sélective en présence d'une base. L'utilisation par exemple d'une base organique de type amine tertiaire (dont la triéthylamine) permet de neutraliser stœchiométriquement l'acide formé. Toutefois, l'utilisation d'une base et l'allongement et la complication du procédé liés à son utilisation et à son élimination finale constitue un désavantage certain. Par ailleurs, en l'absence de base, la réaction conduit à des performances non satisfaisantes dans des conditions classiquement utilisées pour ce type de réaction : coulée d'éthanol sur un pied de chloropropyl-3 diméthylchlorosilane. Il s'agit d'un procédé en réacteur batch qui donne d'excellents résultats seulement si la matière première est le chloropropyl-3 méthyldichlorosilane ou le chloropropyl-3 trichlorosilane : taux de transformation (TT) = 100 % (en mole) et sélectivité (RT) > 95 % (en mole).

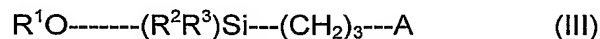
En effet, la spécificité du groupement diméthylchlorosilyle, comparée par exemple au groupement méthyldichlorosilyle ou trichlorosilyle, conduit à une réactivité plus faible vis à vis de l'éthanol. En effet, cette réaction est équilibrée et l'équilibre est plus difficile à déplacer vers la formation du groupement éthoxydiméthylsilyle dans le cas de l'utilisation du chloropropyl-3 diméthylchlorosilane. Comme cela est démontré dans le brevet WO-A-03/048169, l'obtention du taux de transformation supérieure à 95% nécessite l'emploi d'un excès molaires d'éthanol pour déplacer l'équilibre vers des fortes conversions en assurant le dégagement de l'acide halogéné par la distillation de l'éthanol en excès par rapport à la réaction chimique : sans dégagement de cet acide halogéné, l'équilibre

chimique ne permet pas de dépasser un TT de 80 % avec un excès molaire d'éthanol correspondant à un rapport nombre de moles d'éthanol / nombre de moles de chloropropyl-3 diméthylchlorosilane supérieur à 5. Cette difficulté provient des propriétés thermodynamiques du binaire éthanol-acide chlorhydrique qui présente une très forte affinité ; la solubilité de l'HCl dans l'éthanol est comprise entre 50 et 20% massique pour des températures respectivement comprises entre 20 et 60 °C (références de la littérature). Comme indiqué ci-dessus, l'utilisation d'une base anhydre permet de palier à cette difficulté, mais nécessite des étapes de filtration et de régénération de la base qui rendent le procédé complexe. Il est important de noter que l'utilisation d'un excès important d'éthanol, qui contient quelques centaines de ppm d'eau, génère la formation plus importante de produits secondaires. Ces produits secondaires sont issus essentiellement d'une oligomérisation de la fonction silane, réaction consécutive à la réaction :



Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, qu'il est possible d'améliorer encore davantage les performances, obtenues dans l'art antérieur précité, de la réaction d'alcoololyse conduite en absence de base en jouant
20 notamment sur le choix du solvant, la quantité et le contrôle de l'introduction de l'alcool.

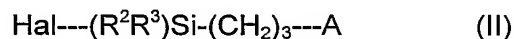
Plus précisément, la présente invention concerne donc un procédé de préparation d'un organo alcoxydialkylsilane de formule :



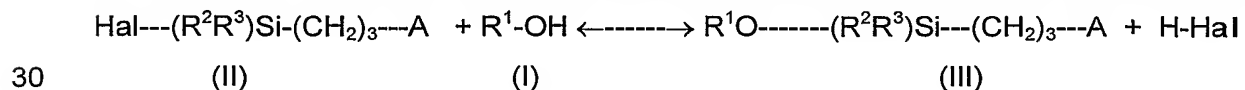
+ qui consiste à procéder à une mise en contact d'un alcool de formule :



avec un silane de formule :



afin de réaliser la réaction d'alcoolyse dudit silane selon la réaction équilibrée suivante :



où :

- 35
- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré,
 - les symboles R¹, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, avant de 1

- à 15 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ;
 - A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode, l'atome de chlore étant préféré ; soit un radical para- R^0 -C₆H₄-SO₂-O- où R^0 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4, le radical tosylate para-CH₃-C₆H₄-SO₂-O- étant préféré ; soit un radical R^0 -SO₂-O- où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical mésylate CH₃-SO₂-O- étant préféré ; soit un radical R^0 -CO-O- où R^0 est tel que défini ci-avant, le radical acétate CH₃-CO-O- étant préféré, le radical A le plus préféré étant l'atome de chlore ;
- + en opérant, sous une pression égale à ou différente de la pression atmosphérique, dans un réacteur agité et surmonté d'une colonne de distillation et de son condenseur avec possibilité de reflux ;
- + en réalisant d'une part ladite mise en contact par introduction par coulée de l'alcool de formule (I) dans un mélange silane de formule (II) + phase solvant(s) organique(s), la phase solvant(s) pouvant être engagée au besoin - en partie - en mélange avec l'alcool de formule (I), et d'autre part l'élimination de l'acide halogéné formé de formule H-Hal par entraînement à l'aide de ladite phase solvant(s) organique(s) , et
- + en récupérant l'organo alcoxydialkylsilane de formule (III) formé dans le réacteur par toute méthode appropriée connue de l'homme de métier ;
- ledit procédé étant caractérisé par les points suivants :
- le mélange silane de formule (II) + phase solvant(s) organique(s) est porté à une température qui est celle correspondant à sa température d'ébullition dans les conditions de pression présidant à la réalisation du procédé, et l'alcool commence à être introduit lorsque le condenseur surmontant le réacteur est chargé et est en régime de reflux stationnaire (défini dans ce qui suit par l'expression "régime de reflux initial") ;
 - la phase solvant(s) consiste dans un ou plusieurs solvants organiques qui est (sont) choisi(s) de manière à pouvoir remplir la double fonction : d'une part d'éliminer l'acide halogéné formé par entraînement et relargage du gaz du fait d'une très faible affinité de ladite phase avec l'acide, et d'autre part de présenter un équilibre liquide-vapeur avec l'alcool qui autorise une concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) organique(s) allant de 5 à 30% en poids ;

- 5 ▪ le mode d'introduction de l'alcool de formule (I) suit un protocole opératoire déterminé de manière à éviter, à tout moment lors de l'avancement de la réaction d'alcoolyse du silane de formule (II), une accumulation dans le réacteur de l'acide halogéné de formule H-Hal par solubilisation dans l'alcool de formule (I), de telle sorte que la quantité d'acide halogéné entraînée à l'aide de la phase solvant(s) représente, à tout moment lors de l'avancement de la réaction d'alcoolyse du silane de formule (II), plus de 90 % en poids de l'acide halogéné formé ;
- 10 ▪ la quantité totale d'alcool de formule (I) introduite est telle que le rapport molaire alcool de formule (I) / silane de formule (II) se situe dans l'intervalle allant de 1 à une valeur inférieure à 3 ;
- 15 ▪ la quantité de phase solvant(s) présente dans le réacteur à côté du silane de formule (II) est fonction de la nature de cette phase et elle est déterminée de manière à permettre de limiter en cours d'introduction la concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) organique(s) dans l'intervalle précité allant de 5 à 30% en poids.

En pratique, le (ou les) solvant(s) organique(s) constitutif(s) de la phase solvant(s) qui conviennent sont ceux pris dans le groupe formé notamment par le toluène, le xylène, le chlorobenzène, l'éthylbenzène, l'octane, l'octène, l'hexane, le cyclohexène, le pentane, 20 le pentadiène, le cyclopentadiène, l'heptane, le cycloheptane, et le cyclohexane.

Sans être limité par l'interprétation donnée ci-après, on pense que le rôle de la phase solvant(s) est aussi celui de permettre de limiter la teneur en alcool dans le milieu réactionnel pour minimiser la quantité d'acide halogéné dissous qui bloque la réaction, sans descendre à des concentrations en alcool dans le milieu réactionnel qui serait 25 insuffisante pour déplacer l'équilibre chimique.

Selon une première disposition de mise en œuvre de la présente invention qui est préférée (DP1), la phase solvant(s) est constituée de solvant(s) dont la température d'ébullition, dans les conditions de pression présidant à la réalisation du procédé, est proche de celle de l'alcool de formule (I). Par le qualificatif "proche", on entend signifier 30 que la différence entre la température d'ébullition de l'alcool et celle du solvant, sous une pression donnée, n'excède pas une valeur de l'ordre de 30 à 35°C en valeur absolue.

Dans le cadre de la première disposition DP1, lorsque le procédé est conduit en utilisant un alcool de formule (I) où R¹ est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, le (ou les) solvant(s) qui convien(nen)t bien (DP1+) est (sont) 35 choisi(s) parmi l'hexane, l'heptane, et le cyclohexane pris seul ou en mélange entre eux et/ou en mélange avec du pentane.

A propos du mode d'introduction de l'alcool de formule (I), on précisera que cette introduction de l'alcool peut être réalisée soit en discontinu (période de coulées puis période de maintiens à reflux total), soit en continu à un débit permettant une adéquation entre la vitesse de sortie de l'acide halogéné et la réaction chimique, ce débit étant

5 décroissant en fonction du temps de la réaction, et ainsi décroissant en fonction de l'avancement de la réaction et à la difficulté croissante à déplacer l'équilibre.

Selon une seconde disposition de mise en œuvre de la présente invention qui est préférée (DP2), une première variante (VA1) du mode d'introduction de l'alcool de formule (I) fait appel au protocole opératoire discontinu (DP2-VA1) qui se décompose en :

- 10 - au moins deux coulées de deux fractions d'alcool, la première fraction d'alcool correspondant à une proportion qui représente 60 à 90 % en mole par rapport à la quantité molaire totale d'alcool utilisé pour atteindre un taux de transformation (TT) du silane de formule (II) au moins égal à 96% (en mole) ;
- 15 - au moins deux périodes de reflux sans coulée, chacune d'elles faisant suite à chaque coulée d'alcool effectuée (par l'expression "période de reflux sans coulée", on entend définir une période venant après la fin d'une coulée d'alcool, au cours de laquelle le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à une température permettant de conserver
- 20 pour le moins le régime de reflux initial) ;
- le débit et la durée de la coulée de chaque fraction d'alcool ainsi que la durée de chaque période de reflux sans coulée étant réglés de manière à ce que chaque fraction d'alcool coulée soit consommée lors de la période de reflux sans coulée qui suit ladite coulée.

25 Une seconde variante (VA2) du mode d'introduction de l'alcool de formule (I) fait appel au protocole opératoire continu (DP2-VA2) qui consiste à réaliser une coulée unique continue d'alcool, mais en utilisant un débit qui décroît avec le degré d'avancement de la réaction d'alcoolyse du silane de formule (II) de manière à ce que la vitesse d'introduction de l'alcool suive (c'est-à-dire soit sensiblement égale à chaque

30 instant à) la vitesse de sa consommation, cette étape de coulée unique pouvant être prolongée par une période de reflux sans coulée de durée variable pour terminer la réaction.

Dans le cadre de la seconde disposition DP2, une première variante du mode d'introduction de l'alcool qui convient bien (DP2-VA1+) se décompose en :

- 35 1) une première coulée d'une première fraction d'alcool correspondant à une proportion qui représente 70 à 80 % en mole par rapport à la quantité molaire totale d'alcool utilisé, cette première coulée étant réalisée avec un débit d'alcool se situant dans l'intervalle

allant de 0,03 à 0,3 mole d'alcool par minute et par kg de silane de formule (II) et pendant une durée représentant 15 à 25 % de la durée totale nécessaire pour réaliser la consommation de la quantité totale d'alcool introduite selon le schéma réactionnel précité (cette durée totale peut être aisément déterminée par l'homme de métier sur la base

- 5 d'études de cinétique chimique appropriée ; cette durée est par exemple de l'ordre de 250 à 400 minutes dans le cas de la réaction de l'éthanol sur le chloropropyl-3 diméthylchlorosilane conduite sous la pression atmosphérique à une température allant de 75 à 95°C) ;
- 2) une première période de reflux sans coulée, réalisée pendant une durée représentant
- 10 25 à 35 % de la durée totale nécessaire telle que définie ci-dessus ;
- 3) une seconde coulée d'une seconde fraction d'alcool correspondant à une proportion qui représente 30 à 20 % en mole par rapport à la quantité molaire totale d'alcool utilisé, cette seconde coulée étant réalisée avec un débit d'alcool se situant dans l'intervalle
- 15 allant de 0,001 à 0,01 mole d'alcool par minute et par kg de silane et pendant une durée représentant 10 à 20 % de la durée totale nécessaire ; et
- 4) une seconde période de reflux sans coulée, réalisée pendant une durée représentant 30 à 50 % de la durée totale nécessaire.

Dans le cadre de la seconde disposition DP2, une seconde variante du mode d'introduction de l'alcool qui convient bien (DP2-VA2+) consiste à réaliser la coulée

20 unique avec une décroissance continue de débit conduite selon au moins un palier comme indiqué ci-après :

- cas d'un palier unique où le débit diminue de manière programmée de 0,2 (débit initial) à 0 mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant la durée totale nécessaire pour réaliser la consommation de la quantité totale d'alcool introduite ;
- 25 • cas de plusieurs paliers réalisés par exemple comme suivant :
 - un premier palier où le débit diminue de manière programmée de 0,2 (débit initial) à 0,03 (débit final) mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée représentant 15 à 25 % de la durée totale nécessaire pour réaliser la consommation de la quantité totale d'alcool introduite ;
 - 30 - un second palier où le débit diminue de manière programmée de 0,03 (débit initial) à 0,01 (débit final) mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée représentant 25 à 35 % de la durée totale nécessaire ; et
 - un troisième palier où le débit diminue de manière programmée de 0,01 (débit initial) à 0 (débit final) mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée représentant
 - 35 40 à 60 % de la durée totale nécessaire ;

avec la possibilité, à la fin du troisième palier, de réaliser une période de reflux sans coulée pendant une durée représentant au plus 20 % de la durée totale nécessaire.

Selon une troisième disposition de mise en œuvre de la présente invention qui est préférée (DP3), on engage un alcool anhydre renfermant moins de 1000 ppm d'eau et la
5 quantité totale d'alcool de formule (I) introduite [par exemple en fin des coulées (pour VA1) ou en fin de coulée unique (pour VA2)] est telle que le rapport molaire alcool de formule (I) / silane de formule (II) se situe dans l'intervalle allant de 1,05 à 2,5.

Selon une quatrième disposition de mise en œuvre de la présente invention qui est préférée (DP4), on engage une quantité de phase solvant(s) qui est déterminée de
10 manière à permettre une concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) qui se situe dans l'intervalle allant de 10 à 30% en poids.

Dans le cadre de la quatrième disposition DP4, la quantité de phase solvant(s) qui convient bien (DP4+) est celle qui, en association avec les quantités des autres ingrédients, permet de satisfaire les exigences précitées en matière de % en poids, et qui
15 permet en plus d'établir que la quantité de solvant(s) représente de 45 à 55 % par rapport au poids de l'ensemble solvant(s) + silane de formule (II).

Selon une cinquième disposition de mise en œuvre de la présente invention qui est préférée (DP5), le procédé est conduit avec des réactifs de formules (I) et (II) où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode ;
20
- les symboles R^1 sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH_3OCH_2- , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ et $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$;
- les symboles R^2 et R^3 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle.

25 Dans le cadre de la cinquième disposition DP5, le procédé qui convient bien (DP5+) est conduit avec des réactifs de formules (I) et (II) où :

- le symbole Hal représente un atome de chlore ;
- les symboles R^1 sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, (quand R^1 est par exemple éthyle, l'alcool utilisé est alors un alcool consistant dans
30 l'éthanol) ;
- les symboles R^2 et R^3 représentent chacun le même radical méthyle (quand R^1, R^2 et R^3 = méthyle et Hal = Cl, le silane de départ est alors le chloropropyl-3 diméthylchlorosilane).

Selon une disposition de mise en œuvre de la présente invention qui convient
35 spécialement bien, le procédé est conduit en faisant appel à l'ensemble des dispositions de mise en œuvre préférées DP1, DP2-VA1 ou DP2-VA2, DP3, DP4 et DP5 telles que définies ci-avant.

Selon une disposition de mise en œuvre de la présente invention qui convient plus spécialement bien, le procédé est conduit en faisant appel aux dispositions de mise en œuvre DP1, DP2-VAI, DP3, DP4 et DP5 telles que définies ci-avant.

5 Selon une disposition de mise en œuvre de la présente invention qui convient encore plus spécialement bien, le procédé est conduit en faisant appel aux dispositions de mise en œuvre DP1+, DP2-VAI+, DP3, DP4+ et DP5+ telles que définies ci-avant.

En fin de réaction d'alcoolyse, on réalise une distillation du milieu réactionnel pour en sortir l'alcool non consommé et la phase solvant(s).

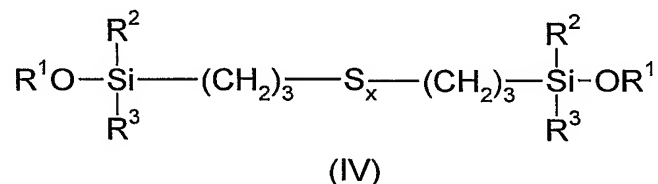
10 A noter qu'il peut être avantageux de réaliser au besoin, avant cette étape de distillation finale, une étape de finition pour éliminer les traces éventuelles d'acidité résiduelle et ainsi améliorer le taux de transformation (TT) du silane de formule (II) (le gain de TT généré par cette finition pouvant atteindre 2 % ou même davantage) en introduisant dans le mélange réactionnel final une base telle que l'amoniac ou la triéthylamine.

15 Le distillat qui est recueilli à l'issue de la distillation précitée, comprenant l'alcool de formule (I) non consommé et la phase solvant(s), peut être recyclé sans inconvénient dans une nouvelle réaction d'alcoolyse. Dans ce contexte, on pourra par exemple enchaîner les opérations suivantes :

- introduction du distillat à base d'alcool et de solvant(s) issue d'une opération précédente dans le réacteur contenant une nouvelle charge de silane de formule (II), en rajoutant au besoin de l'alcool frais et/ou un complément de phase solvant(s) pour que la concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) organique(s) se situe dans l'intervalle précité allant de 5 à 30% en poids ;
 - puis chauffage du mélange pour porter sa température à la valeur correspondant à sa température d'ébullition dans les conditions de pression présidant à la réalisation du procédé et établissement d'un régime de reflux total stationnaire ;
 - puis réalisation ensuite d'une période de reflux sans coulée d'alcool dans les conditions expliquées ci-avant dans le présent mémoire pendant la durée nécessaire à la consommation chimique de l'alcool présent dans le milieu réactionnel, cette consommation pouvant être suivie par l'examen de la quantité d'acide halogéné formé ;
 - puis réalisation d'une coulée, soit en discontinu soit en continu, de la quantité complémentaire d'alcool qui est nécessaire pour respecter les exigences expliquées ci-avant en matière de rapport molaire alcool de formule (I) / silane de formule (II) ;
 - puis achèvement de la réaction comme expliqué ci-avant par réalisation d'une
- 35 seconde période de reflux sans coulée pour atteindre un taux de transformation (TT) du silane de formule (II) au moins égal à 96% (en mole).

Il est possible de conduire le procédé selon l'invention en effectuant la réaction d'alcoolyse dans un réacteur fonctionnant de façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue. On obtient : un taux de transformation (TT) du silane de départ de formule (II) qui est au moins égal à 96 % (en mole), et une sélectivité (RT) en organo alcoxydialkylsilane de formule (III) qui est au moins égale à 95 % (en mole). Grâce à la présente invention, les réactions secondaires d'oligomérisation de la fonction silane par l'eau sont largement minimisées.

L'organo alcoxydialkylsilane de formule (III) ainsi obtenu est plus particulièrement utilisable comme produit de départ pour la préparation de composés organosiliciques contenant du soufre, répondant à la formule générale moyenne (IV):



dans laquelle :

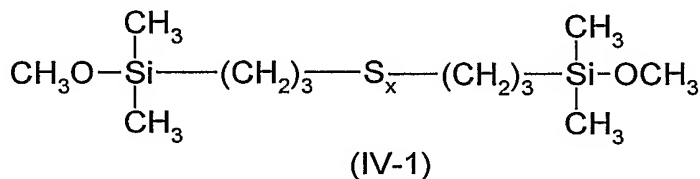
- x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$; et
- les symboles R^1 , R^2 , R^3 sont tels que définis supra.

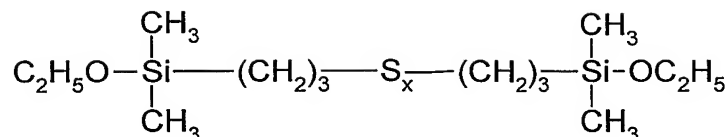
Dans la formule (IV) précédente, les radicaux R^1 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle et n-butyle ; de manière plus préférée, les radicaux R^1 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle.

Les radicaux R^2 et R^3 préférés sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle ; de manière plus préférée, les radicaux R^2 et R^3 correspondent au radical méthyle.

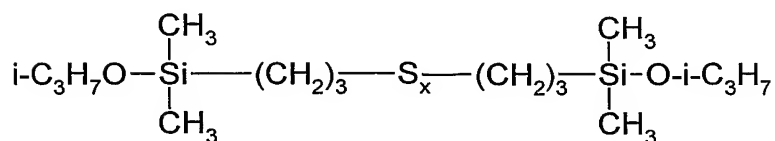
Le nombre x, entier ou fractionnaire, va de préférence de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

Les monoorganoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (IV) qui sont spécialement visés par la présente invention, sont ceux de formule :





(IV-2)



(IV-3)

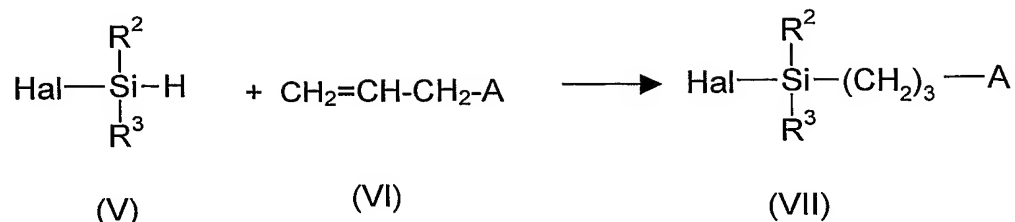
5

dans lesquelles le symbole x est un nombre entier ou fractionnaire allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, de préférence de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$, et de manière plus préférée de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$.

Dans le présent mémoire, on précisera que le symbole x des formules (IV) et (IV-1
10 à 3) est un nombre, entier ou fractionnaire, qui représente le nombre d'atomes de soufre présents dans une molécule de formule (IV).

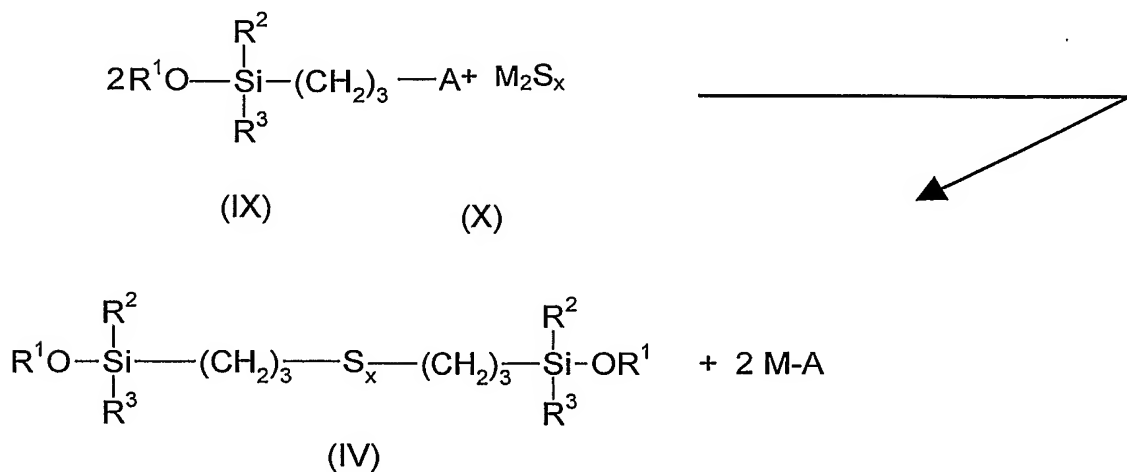
En pratique ce nombre est la moyenne du nombre d'atomes de soufre par molécule de composé considéré, dans la mesure où la voie de synthèse choisie donne naissance à un mélange de produits polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent. Les monoorganoxysilanes polysulfurés synthétisés sont en fait constitués d'une
15 distribution de polysulfures, allant du monosulfure à des polysulfures plus lourds (comme par exemple S_{25}), centrée sur une valeur moyenne en mole (valeur du symbole x) se situant dans les domaines général (x allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$), préférentiel (x allant de $3 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$) et plus préférentiel (x allant de $3,5 \pm 0,1$ à $4,5 \pm 0,1$) mentionnés
20 supra.

Les produits de formule (IV) peuvent être préparés par un procédé qui est réalisé en enchaînant les étapes (a), (b) et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène et est un atome de chlore :
25 + l'étape (a) correspondant au procédé qui se déroule selon l'équation :



où :

- le symbole Hal représente un atome de chlore, et
- 5 - les symboles A, R² et R³ sont tels que définis supra, la réaction étant réalisée:
- en faisant réagir à une température allant de -10°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu
- 10 homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
 - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur ou auxiliaire de réaction d'hydrosilylation,
 - 15 - soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,
- et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;
- + l'étape (b) correspondant au procédé décrit dans les pages 2 à 8 précédentes ;
- 20 + et l'étape (c) correspondant au procédé mettant en œuvre la réaction :



où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , A et x sont tels que définis supra, et
- le symbole M représente un métal alcalin,

la réaction étant réalisée :

- 5 - en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C, soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b), soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément après séparation dudit milieu réactionnel, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant $0,5 \pm 15\%$ mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant
- 10 éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, et
- en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyle) de formule (I) formé.

L'étape (a) consiste à faire réagir le diorganohalogénosilane de formule (V) avec le dérivé d'allyle de formule (VI) en présence d'un initiateur choisi. L'initiateur que l'on utilise comprend tous les initiateurs, répondant aux types indiqués supra, qui sont efficaces

15 pour activer la réaction entre une fonction $\equiv\text{SiH}$ et une insaturation éthylénique.

Selon une disposition préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques. Ces activateurs catalytiques comprennent :

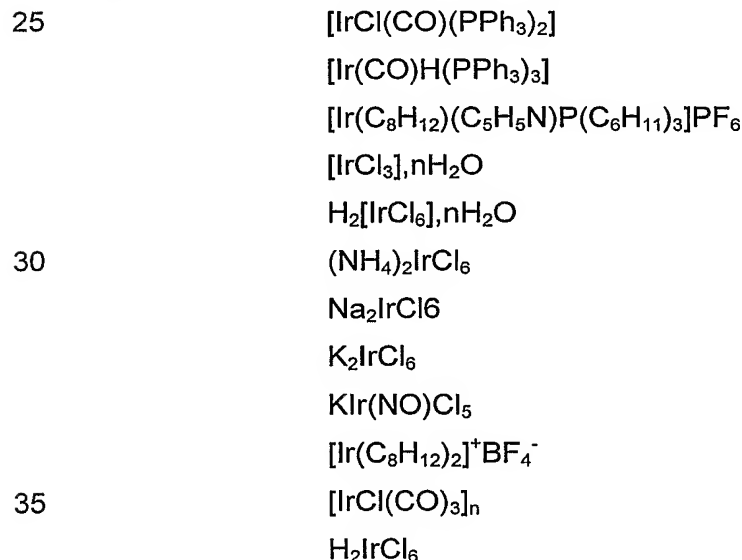
- au titre du (ou des) catalyseur(s) (i) : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3)
- 20 un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral de carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) organique(s) pouvant posséder un ou plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s)
- 25 aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique telle que publiée dans "Handbook of
- 30 Chemistry and Physics, 65^{ème} édition, 1984-1985, CRC Press, Inc.", ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ;
- 35 oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide

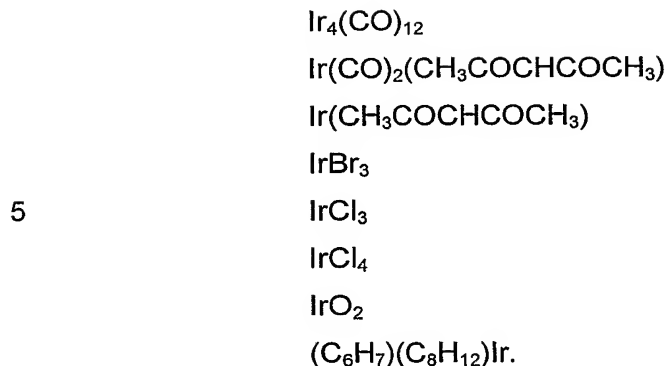
inerte tel que par exemple l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère ;

- au titre du (ou des) promoteur(s) ou auxiliaire(s) optionnel(s) (2i) : un composé, qui
5 peut présenté par exemple la forme d'un ligand ou d'un composé ionique, pris notamment dans le groupe formé par : un peroxyde organique ; un acide carboxylique ; un sel d'acide carboxylique ; une phosphine tertiaire ; une amine ; un amide ; une cétone linéaire ou cyclique ; un trialkylhydrogénosilane ; le benzothiazole ; la phénothiazine ; un composé de type métal trivalent-(C₆H₅)₃ où métal = As, Sb ou P ;
10 un mélange d'amine ou de cyclohexanone avec un composé organosilicique comprenant un ou plusieurs groupe(s) ≡Si-H ; les composés CH₂=CH-CH₂-OH ou CH₂=CH-CH₂-OCOCH₃ ; une lactone ; un mélange de cyclohexanone avec la triphénylphosphine ; un composé ionique comme par exemple un nitrate ou un borate de métal alcalin ou d'imidazolinium, un halogénure de phosphonium, un halogénure
15 d'ammonium quaternaire, un halogénure d'étain II.

Selon une disposition plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition appartient au sous-groupe suivant : Ir et Pt.

- 20 Selon une disposition encore plus préférée concernant l'initiateur, ce dernier est choisi parmi les activateurs catalytiques préférés mentionnés ci-avant qui comprennent, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou l'autre des espèces métalliques (i-1) à (i-8) où le métal de transition est Ir. Dans le cadre de cette disposition encore plus préférée, des catalyseurs à base d'Ir qui conviennent sont en particulier :





10 Dans le cadre de la disposition encore plus préférée mentionnée ci-avant, d'autres catalyseurs à base d'Ir qui conviennent encore mieux sont pris dans le groupe des complexes de l'iridium de formule :



dans laquelle :

- 15
- le symbole R^4 représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas $y = 2$, soit un ligand bidentate $(\text{L})_2$ et dans ce cas $y = 1$, et
 - le symbole R^5 représente, soit Hal tel que défini supra, et dans ce cas $z = 2$, soit un ligand de type LX et dans ce cas $z = 1$.

Conviennent bien des catalyseurs répondant à la définition précitée dans laquelle :

- 20
- R^4 est un ligand comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, ledit ligand : étant linéaire ou cyclique (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, et
 - R^5 , outre Hal, peut représenter aussi un ligand LX comme notamment un ligand
- 25 dérivé de l'acétylacétone, d'un β -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé.

Conviennent très bien des catalyseurs de formule (XI) où le symbole R^5 représente Hal et $z = 2$.

30 Quand on utilise des complexes de l'iridium de formule (XI), il est très avantageux d'ajouter dans le milieu réactionnel au moins un auxiliaire (2i) à l'état libre ou supporté sélectionné dans le groupe de composés comprenant :

- 35
- > (i) les cétones,
 - > (ii) les éthers,
 - > (iii) les quinones,
 - > (iv) les anhydrides,
 - > (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons

insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI : étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

➤ (vi) et leurs mélanges,

avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

Conformément à la présente invention, on entend notamment par "mélanges (vi)" de composés auxiliaires :

- (vi.1). tout mélange de composés (i) et/ou (ii) et/ou (iii) et/ou (iv) et/ou (v),
- (vi.2). tout composé dont la molécule comprend au moins deux fonctions chimiques différentes et sélectionnées dans le groupe comprenant les fonctions : cétone, éther, anhydride, quinone, $C=C$, et $C\equiv C$, caractéristiques des composés (i) à (v),
- (vi.3) tout mélange de composés (vi.2),
- (vi.4) ainsi que tout mélange à base d'au moins un composé (i) à (v) et d'au moins un composé (vi.2).

Ce ou ces auxiliaires (i) à (vi) peuvent être utilisés sous forme liquide ou solide. Dès lors qu'ils sont liquides, ils peuvent être introduits en quantité telle dans le milieu réactionnel qu'ils jouent, en plus d'un rôle de promoteur d'hydrosilylation, un rôle de solvant de la réaction. Le fait de pouvoir être mis en oeuvre sous forme liquide est un avantage opérationnel très fort pour le procédé de l'invention. L'éventuelle fonction de solvant de l'auxiliaire peut également permettre, en particulier lorsqu'il s'agit d'un solvant lourd (à savoir un solvant ayant un point d'ébullition sous la pression atmosphérique qui est supérieur à celui du composé de formule (VII), comme par exemple un polyéther), d'améliorer la stabilité du milieu réactionnel et donc la sécurité du procédé. En outre, cela offre des possibilités de récupération aisée du catalyseur et donc de recyclage de ce dernier.

Lorsque l'auxiliaire de types (i) à (vi) est à l'état libre, il peut être introduit dans le milieu réactionnel selon un rapport molaire, par rapport à l'iridium métal du complexe de formule (XI), d'au moins 0,2, de préférence d'au moins 1. Selon la nature des ligands, on peut choisir plus préférentiellement un rapport molaire supérieur à 10 et même supérieur à 100.

Dans le cas où l'auxiliaire comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe des CHI (v) pris en eux-mêmes ou en mélanges entre eux, la concentration en

catalyseur de formule (XI) est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (V), exprimé en moles, est inférieur ou égal à 400.10^{-6} , de préférence à 200.10^{-6} , et, plus préférentiellement encore à 50.10^{-6} .

Comme exemples de cétones (i) convenables, on peut se référer à celles définies dans l'US-B-3 798 252 et dans les PL-A-176036, PL-A-174810, PL-A-145670 et JP-A-75024947.

Comme exemples d'éthers (ii) convenables, on peut se référer à ceux définis dans l'US- B-4 820 674 et dans le JP-A-52093718.

Avantageusement, l'auxiliaire appartenant aux types (i) à (vi) est sélectionné dans le groupe comprenant notamment : cyclohexanone, 2-cyclohexen-1-one, isophorone, 2-benzylidenecyclohexanone, 3-Methylene-2-norbornanone, 4-hexen-3-one, 2-allylcyclohexanone, 2-Oxo-1-cyclohexaneproprionitrile, 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone, monoglyme, éthy-lène-glycoldivinyléther, éther éthylique, benzoquinone, phényl-benzoquinone, anhydride maléïque, anhydride succinique allylé, 3-benzylidène-2,4-pentadione, phénothiazine, (méthylvinyl)cyclotétrasiloxane (D4 vinylé), 4-phényl-3-butyn-2-one, butadiène-1,3, hexadiène-1,5, cyclohexadiène-1,3, cyclooctadiène-1,5 (COD), cyclododécatriène-1,5,9, divinyltétraméthylsiloxane (DVTMS), norborna-diène et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de mise en œuvre de l'invention, l'auxiliaire est un mélange (vi) comportant au moins un CHI (v) –de préférence le COD- et au moins une cétone (i) –de préférence la cyclohexanone- et/ou au moins un éther (ii) et/ou au moins une quinone (iii). Dans ce mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, la concentration en catalyseur de formule (XI) est telle que le rapport molaire Iridium / silane de formule (V), exprimé en moles, est inférieur ou égal à 100.10^{-6} , de préférence à 60.10^{-6} , et, plus préférentiellement encore est compris entre 40.10^{-6} et 1.10^{-6} .

Comme exemples de complexes de l'iridium de formule (IV) qui conviennent spécialement bien, on citera ceux correspondant au mode encore plus préféré, dans la formule desquels : le symbole R^4 est un ligand choisi parmi le butadiène-1,3, l'hexadiène-1,5, le cyclohexadiène-1,3, le cyclooctadiène-1,5 (COD), le cyclododécatriène-1,5,9, le divinyltétraméthyl-siloxane et le norbornadiène.

A titre d'exemples spécifiques de complexes de l'iridium de formule (XI) qui conviennent encore mieux, on citera les catalyseurs suivants :

di- μ -chlorobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
 di- μ -bromobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
 di- μ -iodobis(η -1,5-hexadiene)diiridium,
 di- μ -chlorobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
 di- μ -bromobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,
 di- μ -iodobis(η -1,5-cyclooctadiene)diiridium,

di- μ -chlorobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -bromobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium,
di- μ -iodobis(η -2,5-norbornadiene)diiridium.

Le catalyseur peut être utilisé, et il s'agit là d'une autre disposition préférentielle, en milieu homogène, comme cela est décrit dans JP-B-2.938.731. Dans ce cadre, la réaction peut être conduite soit de façon continue, soit de façon semi-continue, soit de façon discontinue. En fin d'opération, le produit de la réaction est séparé et recueilli par distillation du milieu réactionnel, et il est possible de recycler le catalyseur en réalisant une nouvelle charge de réactifs sur un culot de distillation contenant le catalyseur issu de l'étape de distillation du produit de l'opération précédente, avec addition complémentaire éventuelle de catalyseur neuf. Dans le cas de l'emploi de complexes, le recyclage du catalyseur peut être amélioré en additionnant aussi une petite quantité de ligand.

Le catalyseur peut être utilisé encore en milieu hétérogène. Ce mode opératoire fait appel en particulier à la mise en œuvre d'un catalyseur qui est supporté sur un support solide inerte du type de ceux définis supra. Ce mode opératoire permet de réaliser la réaction dans un réacteur lit fixe fonctionnant de façon continue, de façon semi-continue ou de façon discontinue avec un recyclage. Il est également possible d'effectuer la réaction en réacteur standard agité fonctionnant de façon continue, semi-continue ou discontinue.

S'agissant des autres conditions réactionnelles, la réaction est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de -10°C à 100°C , en opérant sous la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure à la pression atmosphérique qui peut atteindre ou même dépasser 20.10^5Pa .

La quantité du dérivé d'allyle de formule (VI) utilisée est de préférence de 1 à 2 moles pour 1 mole de composé organosilicique. Quant à la quantité de catalyseur(s) (i), exprimée en poids de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir, et Pt, elle se situe généralement dans l'intervalle allant de 1 à 10 000 ppm, de préférence allant de 10 à 2000 ppm et plus préférentiellement allant de 50 à 1000 ppm, basés sur le poids de composé organosilicique de formule (V). La quantité de promoteur(s) (2i), quand on en utilise un ou plusieurs, exprimée en nombre de moles de promoteur(s) par atome-gramme de métal de transition pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt, se situe généralement dans l'intervalle allant de 0,1 à 1000, de préférence allant de 0,2 à 500 et plus préférentiellement allant de 1 à 300. Le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80 % basé sur le composé organosilicique de formule (V) de départ.

A propos de l'étape (c), et selon une disposition préférée, les polysulfures métalliques de formule (X) anhydres sont préparés par réaction d'un sulfure alcalin, contenant éventuellement de l'eau de cristallisation, de formule M_2S (XII) où le symbole

M a la signification donnée supra (métal alcalin), avec du soufre élémentaire en opérant à une température allant de 60°C à 300°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre.

De manière avantageuse, le sulfure alcalin M_2S mis en œuvre est le composé
5 disponible industriellement qui est généralement sous forme d'un sulfure hydraté ; un sulfure alcalin de ce type qui convient bien est le sulfure Na_2S disponible dans le commerce qui est un sulfure hydraté contenant 55 à 65% en poids de Na_2S .

Selon une disposition plus préférée de conduite de l'étape (c), les polysulfures
10 métalliques de formule (X) anhydres sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin M_2S sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de
15 déshydratation ;
- phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec $n(x-1)$ moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur n précité se situant
20 dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole x étant tel que défini supra.

A propos de la phase (1), comme protocole de déshydratation qui convient bien, on citera notamment le séchage du sulfure alcalin hydraté, en opérant sous un vide partiel allant de $1,33.10^2 Pa$ à $40.10^2 Pa$ et en portant le composé à sécher à une température allant, en début de séchage, de 70°C à 85°C, puis en élevant ensuite progressivement la
25 température en cours de séchage de la zone allant de 70°C à 85°C jusqu'à atteindre la zone allant de 125°C à 135°C, en suivant un programme prévoyant une première montée en température de +10°C à +15°C au bout d'une première durée variant de 1 heure à 6 heures, suivie d'une seconde montée en température de +20°C à +50°C au bout d'une seconde durée variant de 1 heure à 4 heures.

30 A propos de la phase (2), comme protocole de sulfuration qui convient bien, on citera la réalisation de cette réaction en présence d'un solvant organique anhydre ; les solvants appropriés sont notamment les alcools aliphatiques inférieurs en C1-C4 anhydres, comme par exemple le méthanol ou l'éthanol anhydre. Le nombre d'atomes de soufre élémentaire S_x dans le polysulfure métallique M_2S_x est fonction du rapport molaire
35 du S par rapport à M_2S ; par exemple, l'utilisation de 3 moles de S ($n=1$ et $x-1=3$) par mole de M_2S donne le tétrasulfure alcalin de formule (X) où $x=4$.

Pour en revenir à la réalisation de l'étape (c), cette dernière est réalisée dans une large gamme de températures allant de préférence de 50°C à 90°C, en opérant de préférence encore en présence d'un solvant organique et, dans ce cadre, on utilisera avantageusement les alcools dont on a parlé ci-avant à propos de la conduite de la phase (2).

Le produit M-A, et en particulier l'halogénure M-Hal, formé en cours de réaction est éliminé généralement en fin d'étape par exemple par filtration.

Le polysulfure de bis-(monoorganoxydiorganosilylpropyl) de formule (I) formé est obtenu avec un rendement molaire au moins égal à 80%, basé sur le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) de départ.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 :

L'appareillage utilisé dans cet exemple est composé : d'un réacteur parfaitement agité et surmonté d'une colonne de distillation ; et d'un condenseur disposé en tête de colonne équipé d'un timer permettant de régler le débit de reflux dans la colonne. L'éthanol anhydre (teneur en eau inférieure à 1000 ppm) est introduit par une pompe et un tube plongeant dans le réacteur. L'acide halogéné est récupéré dans un piège à soude situé après le condenseur.

On charge initialement dans le réacteur un mélange équimassique de chloropropyl-3 diméthylchlorosilane et de cyclohexane, soit 300 g de chloropropyl-3 diméthylchlorosilane (1,75 moles) et 300 g de cyclohexane. Le mélange est porté à sa température d'ébullition, soit 94 °C à la pression atmosphérique. La température en tête de colonne est de 80,6 °C, température d'ébullition du cyclohexane à la pression atmosphérique. Tout le flux vapeur est condensé et renvoyé vers le réacteur.

Une fois le procédé en régime stationnaire (température stationnaire dans la colonne), on commence à introduire l'éthanol dans le réacteur. Le mode d'introduction de l'alcool se fait selon le protocole opératoire discontinu VA1 qui se décompose en :

- 1) une première coulée d'une première fraction d'alcool (88,8 g soit 1,93 moles) correspondant à une proportion qui représente 73,4 % en mole par rapport à la quantité molaire totale d'alcool utilisé, cette première coulée étant réalisée avec un débit d'alcool de 0,16 mole d'alcool par minute et par kg de silane et pendant une durée de 40 minutes (représentant 18 % de la durée totale nécessaire pour réaliser la consommation de la quantité totale d'alcool introduite) ;
- 2) une première période de reflux sans coulée, réalisée pendant une durée de 1 heure (représentant 27 % de la durée totale nécessaire telle que définie ci-dessus) ;

- 3) une seconde coulée d'une seconde fraction d'alcool (32,2 g soit 0,70 mole) correspondant à une proportion qui représente 26,6 % en mole par rapport à la quantité molaire totale d'alcool utilisé, cette seconde coulée étant réalisée avec un débit d'alcool de 0,08 mole d'alcool par minute et par kg de silane et pendant une durée de 30 minutes (représentant 14 % de la durée totale nécessaire) ; et
- 4) une seconde période de reflux sans coulée, réalisée pendant une durée 90 minutes (représentant 40 % de la durée totale nécessaire).

Les conditions de reflux total sont maintenues tout au long de chaque coulée et période de reflux : seul l'acide chlorhydrique qui n'est pas condensé sort du système et est récupéré dans le piège à soude. La température dans la colonne est de 65°C qui est la température de l'azéotrope entre le cyclohexane et l'éthanol. L'avancement de la réaction peut être directement suivi en quantifiant la quantité d'acide chlorhydrique dégazé, par simple pesée du piège à soude tout au long de la réaction.

Durant la première période de reflux total sans coulée de 1 heure, on note une prise de poids du piège à soude qui dénote le dégazage de l'acide chlorhydrique. Durant cette période le TT du silane de départ passe de 70 à 88 %. Au bout d'une heure, la masse du piège n'évolue plus et on recommence à introduire de l'éthanol. A la fin de la seconde coulée d'alcool, le TT du chloropropyl-3 diméthylchlorosilane est alors de 92%. A la fin de la seconde période de reflux sans coulée, on atteint un TT de 98.5%. Le rapport molaire quantité totale d'éthanol introduit / chloropropyl-3 diméthylchlorosilane est égal à 1,5. La quantité totale d'acide chlorhydrique récupérée dans le piège à la fin de la seconde période de reflux sans coulée représente 93 % en poids de la quantité produite par la réaction d'alcoolyse.

Finition :

On introduit ensuite dans le réacteur de l'ammoniac gaz (soit 0,5 g d'ammoniac ; cette quantité inclut un excès de 20% par rapport à la stoechiométrie de la réaction) pour atteindre un TT de 100%.

Le milieu réactionnel ainsi obtenu est ensuite distillé, pour soutirer le cyclohexane et l'éthanol restant. Le distillat ainsi récupéré renferme 300 g de cyclohexane et 40 g d'éthanol résiduel. Le culot de distillation contenant le chloropropyl-3 éthoxydiméthylsilane est filtré pour en retirer la chlorure d'ammonium formé par la réaction entre l'ammoniac et l'acide chlorhydrique résiduel.

Le taux de transformation final du chloropropyl-3 diméthylchlorosilane est selon ce procédé de 100%, et la sélectivité en chloropropyl-3 éthoxydiméthylsilane est supérieure

à 97 %. La sélectivité en produits secondaires, le dimère, reste inférieure à 2%, la quantité d'eau introduite étant très faible.

Exemple 2 :

5

On conserve l'appareillage de l'exemple 1. Les quantités initiales de chloropropyl-3 diméthylchlorosilane et de cyclohexane sont identiques à celles de l'exemple 1. Par contre, le mode d'introduction de l'alcool (161 g soit 3,5 moles) se fait selon le protocole opératoire continu à coulée unique VA2 qui consiste à réaliser les trois paliers suivants :

- 10 - un premier palier où le débit diminue de manière programmée de 0,2 (débit initial) à 0,03 (débit final) mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée représentant 20 % de la durée totale nécessaire pour réaliser la consommation de la quantité totale d'alcool introduite (égale ici à 320 minutes) ;
- un second palier où le débit diminue de manière programmée de 0,03 (débit initial) à
15 0,01 (débit final) mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée représentant 30 % de la durée totale nécessaire ; et
- un troisième palier où le débit diminue de manière programmée de 0,01 (débit initial) à 0 (débit final) mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée représentant 50 % de la durée totale nécessaire.

20 Le rapport molaire quantité totale d'éthanol introduit / chloropropyl-3 diméthylchlorosilane est égal à 2. La quantité totale d'acide chlorhydrique récupérée dans le piège à la fin du troisième palier représente 94 % en poids de la quantité produite par la réaction d'alcoolyse.

25 Dans ces conditions, le TT du silane de départ, à la fin de la réaction, est de 99.2 % (en mole).

Exemple 3 :

30 Dans cet exemple, on décrit une nouvelle réaction d'alcoolyse dans laquelle on procédé au recyclage de l'éthanol et du cyclohexane récupérés à l'issue d'une opération précédente.

L'appareillage est identique à celui décrit dans l'exemple 1. On introduit dans le réacteur 300g d'un nouveau lot de chloropropyl-3 diméthylchlorosilane, puis le distillat récupéré à l'issue de l'étape de finition de l'exemple 1 renfermant 300g de cyclohexane et
35 40g d'éthanol.

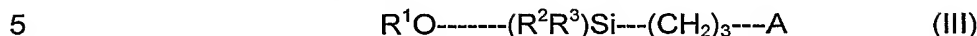
On enchaîne ensuite les opérations suivantes :

- chauffage du mélange pour porter sa température à la valeur correspondant à sa température d'ébullition et établir un régime de reflux total stationnaire, en opérant à pression atmosphérique ;
- puis réalisation d'une période de reflux sans coulée d'alcool pendant 1 heure 40 minutes ;
- puis réalisation d'une coulée de 64,4 g (1,4 mole) d'éthanol avec un débit de 0,08 mole d'alcool par minute et par kg de silane pendant une durée de 60 minutes (le rapport molaire quantité totale d'éthanol / chloropropyl-3 diméthylchlorosilane est égal à 1,3) ;
- puis achèvement de la réaction par réalisation d'une seconde période de reflux sans coulée de 60 minutes.

Dans ces conditions, on atteint un taux de transformation (TT) du silane égal à 98,5% (en mole).

REVENDICATIONS

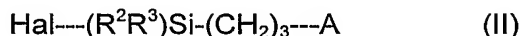
1) Procédé de préparation d'un organo alcoxydialkylsilane de formule :



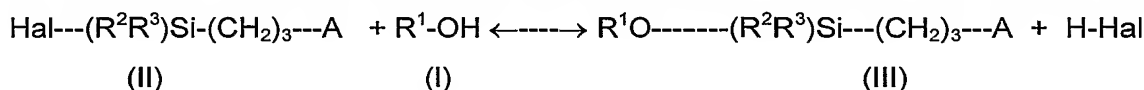
+ qui consiste à procéder à une mise en contact d'un alcool de formule :



avec un silane de formule :



10 afin de réaliser la réaction d'alcoololyse dudit silane selon la réaction équilibrée suivante :



où :

- le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode,
- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 15 atomes de carbone et un radical alcoxyalkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et un radical phényle ;
- A représente un groupe amovible choisi parmi : soit un atome d'halogène Hal appartenant aux atomes de chlore, brome et iode ; soit un radical para- $\text{R}^0\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-}$ où R^0 est un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1-C4 ; soit un radical $\text{R}^0\text{-SO}_2\text{-O-}$ où R^0 est tel que défini ci-avant ; soit un radical $\text{R}^0\text{-CO-O-}$ où R^0 est tel que défini ci-avant ;
- + en opérant, sous une pression égale à ou différente de la pression atmosphérique, dans un réacteur agité et surmonté d'une colonne de distillation et de son condenseur avec possibilité de reflux ;
- + en réalisant d'une part ladite mise en contact par introduction par coulée de l'alcool de formule (I) dans un mélange silane de formule (II) + phase solvant(s) organique(s), la phase solvant(s) pouvant être engagée au besoin - en partie - en mélange avec l'alcool de formule (I), et d'autre part l'élimination de l'acide halogéné formé de formule H-Hal par entraînement à l'aide de ladite phase solvant(s) organique(s) , et

+ en récupérant l'organo alcoxydialkylsilane de formule (III) formé dans le réacteur par toute méthode appropriée connue de l'homme de métier ;

ledit procédé étant caractérisé par les points suivants :

- 5 ▪ le mélange silane de formule (II) + phase solvant(s) organique(s) est porté à une température qui est celle correspondant à sa température d'ébullition dans les conditions de pression présidant à la réalisation du procédé, et l'alcool commence à être introduit lorsque le condenseur surmontant le réacteur est chargé et est en régime de reflux stationnaire ;
- 10 ▪ la phase solvant(s) consiste dans un ou plusieurs solvants organiques qui est (sont) choisi(s) de manière à pouvoir remplir la double fonction : d'une part d'éliminer l'acide halogéné formé par entraînement et relargage du gaz du fait d'une très faible affinité de ladite phase avec l'acide, et d'autre part de présenter un équilibre liquide-vapeur avec l'alcool qui autorise une concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) organique(s) allant de 5 à 30% en poids ;
- 15 ▪ le mode d'introduction de l'alcool de formule (I) suit un protocole opératoire déterminé de manière à éviter, à tout moment lors de l'avancement de la réaction d'alcoolyse du silane de formule (II), une accumulation dans le réacteur de l'acide halogéné de formule H-Hal par solubilisation dans l'alcool de formule (I), de telle sorte que la quantité d'acide halogéné entraînée à l'aide de la phase solvant(s) représente, à tout moment lors de l'avancement de la réaction d'alcoolyse du silane de formule (II), plus de 90 % en poids de l'acide halogéné formé ;
- 20 ▪ la quantité totale d'alcool de formule (I) introduite est telle que le rapport molaire alcool de formule (I) / silane de formule (II) se situe dans l'intervalle allant de 1 à une valeur inférieure à 3 ;
- 25 ▪ la quantité de phase solvant(s) présente dans le réacteur à côté du silane de formule (II) est fonction de la nature de cette phase et elle est déterminée de manière à permettre de limiter en cours d'introduction la concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) organique(s) dans l'intervalle précité allant de 5 à 30% en poids.
- 30

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase solvant(s) est constituée de solvant(s) dont la température d'ébullition, dans les conditions de pression
35 présidant à la réalisation du procédé, est proche de celle de l'alcool de formule (I).

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mode d'introduction de l'alcool de formule (I) fait appel au protocole opératoire VA1 qui se décompose en :

- 5 - au moins deux coulées de deux fractions d'alcool, la première fraction d'alcool correspondant à une proportion qui représente 60 à 90 % en mole par rapport à la quantité molaire totale d'alcool utilisé,
- au moins deux périodes de reflux sans coulée, chacune d'elles faisant suite à chaque coulée d'alcool effectuée ;
- 10 - le débit et la durée de la coulée de chaque fraction d'alcool ainsi que la durée de chaque période de reflux sans coulée étant réglés de manière à ce que chaque fraction d'alcool coulée soit consommée lors de la période de reflux sans coulée qui suit ladite coulée.

4) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mode d'introduction de l'alcool de formule (I) fait appel au protocole opératoire VA2 qui consiste à réaliser une coulée unique continue d'alcool, mais en utilisant un débit qui décroît avec le degré d'avancement de la réaction d'alcoololyse du silane de formule (II) de manière à ce que la vitesse d'introduction de l'alcool suive la vitesse de sa consommation, cette étape de coulée unique pouvant être prolongée par une période de reflux sans coulée de durée variable.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, caractérisé en ce que l'on engage un alcool anhydre renfermant moins de 1000 ppm d'eau et la quantité totale d'alcool de formule (I) introduite est telle que le rapport molaire alcool de formule (I) / silane de formule (II) se situe dans l'intervalle allant de 1,05 à 2,5.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 5, caractérisé en ce que on engage une quantité de phase solvant(s) qui est déterminée de manière à permettre une concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) qui se situe dans l'intervalle allant de 10 à 30% en poids.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 6, caractérisé en ce que le procédé est conduit avec des réactifs de formules (I) et (II) où :

- 35 - le symbole Hal représente un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, brome et iode ;
- les symboles R¹ sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, CH₃OCH₂-, CH₃OCH₂CH₂- et CH₃OCH(CH₃)CH₂- ;

- les symboles R^2 et R^3 sont choisis parmi les radicaux : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, n-hexyle et phényle.

5 8) Procédé selon les revendications 1, 2 et 7, caractérisé en ce que, lorsque le procédé est conduit en utilisant un alcanol de formule (I) où R^1 est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle, le (ou les) solvant(s) qui convien(nen)t bien est (sont) choisi(s) parmi l'hexane, l'heptane, et le cyclohexane pris seul ou en mélange entre eux et/ou en mélange avec du pentane.

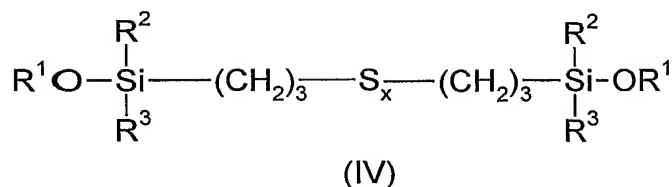
10 9) Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 8, caractérisé en ce que, en fin de réaction d'alcoolyse, on réalise une distillation du milieu réactionnel pour en sortir l'alcool non consommé et la phase solvant(s) qui peuvent être aisément recyclés dans une nouvelle réaction d'alcoolyse.

15 10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, dans le cas du recyclage, on enchaîne les opérations suivantes :

- introduction du distillat à base d'alcool et de solvant(s) issue d'une opération précédente dans le réacteur contenant une nouvelle charge de silane de formule (II), en rajoutant au besoin de l'alcool frais et/ou un complément de phase solvant(s) pour que la
- 20 concentration en alcool de formule (I) dans l'ensemble alcool de formule (I) + phase solvant(s) organique(s) se situe dans l'intervalle allant de 5 à 30% en poids ;
- puis chauffage du mélange pour porter sa température à la valeur correspondant à sa température d'ébullition dans les conditions de pression présidant à la réalisation du procédé et établissement d'un régime de reflux total stationnaire ;
- 25 - puis réalisation ensuite d'une période de reflux sans coulée d'alcool pendant la durée nécessaire à la consommation chimique de l'alcool présent dans le milieu réactionnel ;
- puis réalisation d'une coulée, soit en discontinu soit en continu, de la quantité complémentaire d'alcool qui est nécessaire pour que le rapport molaire alcool total de
- 30 formule (I) / silane de formule (II) se situe dans l'intervalle allant de 1 à une valeur inférieure à 3 ;
- puis achèvement de la réaction par réalisation d'une seconde période de reflux sans coulée pour atteindre un taux de transformation (TT) du silane de formule (II) au moins égal à 96% (en mole).

35

11) Procédé pour la préparation des polysulfures de formule générale moyenne (IV):



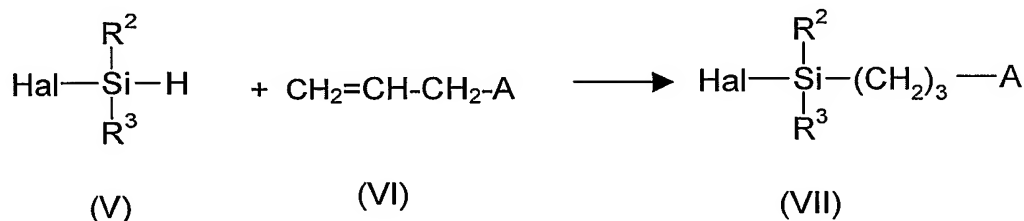
dans laquelle :

- x est un nombre, entier ou fractionnaire, allant de $1,5 \pm 0,1$ à $5 \pm 0,1$; et

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 sont tels que définis supra,

- 5 caractérisé en ce qu'il est réalisé en enchaînant les étapes (a), (b) et (c), dans la définition desquelles le groupe amovible A correspond au symbole Hal représentant un atome d'halogène et est un atome de chlore :

+ l'étape (a) correspondant au procédé qui se déroule selon l'équation :



10

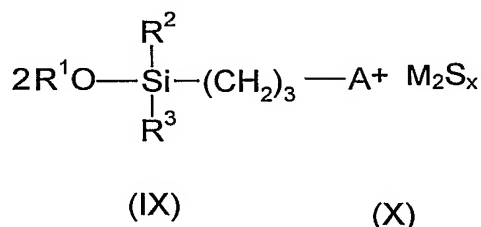
où :

- le symbole Hal représente un atome de chlore, et
- les symboles A, R^2 et R^3 sont tels que définis supra,

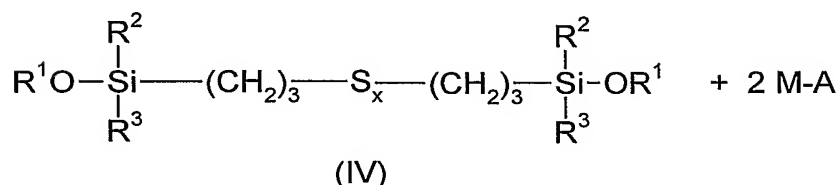
la réaction étant réalisée:

- 15 - en faisant réagir à une température allant de -10°C à 200°C une mole du diorganohalogénosilane de formule (V) avec une quantité molaire stœchiométrique ou différente de la stœchiométrie du dérivé d'allyle de formule (VI) en opérant, en milieu homogène ou hétérogène, en présence d'un initiateur consistant :
- 20 - soit dans un activateur catalytique consistant dans : (i) au moins un catalyseur comprenant au moins un métal de transition ou un dérivé dudit métal, pris dans le groupe formé par Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt ; et éventuellement (2i) au moins un promoteur ou auxiliaire de réaction d'hydrosilylation,
- soit dans un activateur photochimique, consistant en particulier dans un rayonnement ultraviolet approprié ou dans un rayonnement ionisant approprié,
- 25 et éventuellement en isolant le dérivé de diorganohalogénosilylpropyle de formule (VII) formé ;

- + l'étape (b) correspondant au procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 10 précédentes ;
 + et l'étape (c) correspondant au procédé mettant en œuvre la réaction :



5



où :

- les symboles R^1 , R^2 , R^3 , A et x sont tels que définis supra, et
- le symbole M représente un métal alcalin,

la réaction étant réalisée :

- 10 - en faisant réagir à une température allant de 20°C à 120°C, soit le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape (b), soit le dérivé de monoorganoxydiorganosilylpropyle de formule (IX) pris isolément après séparation dudit milieu réactionnel, avec le polysulfure métallique de formule (X) à l'état anhydre, en utilisant $0,5 \pm 15\%$ mole de polysulfure métallique de formule (X) par mole du réactif de formule (IX) et en opérant
- 15 éventuellement en présence d'un solvant organique polaire (ou non polaire) inerte, et
- en isolant le polysulfure de bis-(monoorganoxysilylpropyle) de formule (I) formé.

- 12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en présence d'un activateur comprenant, au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), l'une et/ou
- 20 l'autre des espèces métalliques suivantes : (i-1) au moins un métal de transition élémentaire finement divisé ; et/ou (i-2) un colloïde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-3) un oxyde d'au moins un métal de transition ; et/ou (i-4) un sel dérivé d'au moins un métal de transition et d'un acide minéral de carboxylique ; et/ou (i-5) un complexe d'au moins un métal de transition équipé de ligand(s) organique(s) pouvant posséder un ou
- 25 plusieurs hétéroatome(s) et/ou de ligand(s) organosilicique(s) ; et/ou (i-6) un sel tel que défini supra où la partie métallique est équipée de ligand(s) tel(s) que défini(s) aussi supra ; et/ou (i-7) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de

transition élémentaire, oxyde, sel, complexe, sel complexé) où le métal de transition est associé cette fois à au moins un autre métal choisi dans la famille des éléments des groupes 1b, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b, et 8 (sauf Co, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) de la classification périodique telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 5 65^{ème} édition, 1984-1985, CRC Press, Inc.", ledit autre métal étant pris sous sa forme élémentaire ou sous une forme moléculaire, ladite association pouvant donner naissance à une espèce bi-métallique ou pluri-métallique ; et/ou (i-8) une espèce métallique choisie parmi les espèces précitées (métal de transition élémentaire et association métal de transition - autre métal ; oxyde, sel, complexe et sel complexé sur base métal de 10 transition ou sur base association métal de transition - autre métal) qui est supportée sur un support solide inerte tel que l'alumine, la silice, le noir de carbone, une argile, l'oxyde de titane, un aluminosilicate, un mélange d'oxydes d'aluminium et de zirconium, une résine polymère.

15 13) Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'étape (a) est réalisée en présence d'un activateur comprenant :

+ au titre du (ou des) catalyseur(s) (i), au moins une espèce métallique appartenant des complexes de l'iridium de formule :



20 dans laquelle :

- le symbole R^4 représente soit un ligand monodentate L et dans ce cas $y = 2$, soit un ligand bidentate $(\text{L})_2$ et dans ce cas $y = 1$, et
- le symbole R^5 représente, soit Hal tel que défini supra, et dans ce cas $z = 2$, soit un ligand de type LX et dans ce cas $z = 1$;

25 + et au titre du (ou des) possible(s) auxiliaire(s) (2i), au moins une espèce à l'état libre ou supporté sélectionnée dans le groupe de composés comprenant :

- (i) les cétones,
- (ii) les éthers,
- (iii) les quinones,
- 30 ➤ (iv) les anhydrides,
- (v) les composés hydrocarbonés insaturés (CHI) ayant un caractère aromatique et/ou comportant au moins une double liaison carbone=carbone et/ou au moins une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, ces liaisons insaturées pouvant être conjuguées ou non conjuguées, lesdits CHI :
 35 étant linéaires ou cycliques (mono ou polycyclique), ayant de 4 à 30 atomes de carbone, ayant de 1 à 8 insaturations éthyléniques et/ou

acétyléniques et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

➤ (vi) et leurs mélanges,

5 avec la condition selon laquelle quand l'auxiliaire comprend un ou plusieurs CHI tels que définis supra, alors ce (ces) CHI est (sont) mélangé(s) avec au moins un autre auxiliaire différent d'un CHI.

10 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'étape (c) est réalisée en engageant des polysulfures métalliques de formule (X) anhydres qui sont préparés au préalable à partir d'un sulfure alcalin M_2S sous forme d'un sulfure hydraté, selon un processus qui consiste à enchaîner les phases opératoires (1) et (2) suivantes :

- 15 • phase (1), où on procède à une déshydratation du sulfure alcalin hydraté en appliquant la méthode appropriée qui permet d'éliminer l'eau de cristallisation tout en conservant le sulfure alcalin à l'état solide, pendant la durée de la phase de déshydratation ;
- 20 • phase (2), où on procède ensuite à la mise en contact d'une mole de sulfure alcalin déshydraté obtenu avec $n(x-1)$ moles de soufre élémentaire, en opérant à une température allant de 20°C à 120°C, éventuellement sous pression et éventuellement encore en présence d'un solvant organique anhydre, le facteur n précité se situant dans l'intervalle allant de 0,8 à 1,2 et le symbole x étant tel que défini supra.